

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-035756

(43)Date of publication of application : 09.02.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

(21)Application number : 11-202511

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 16.07.1999

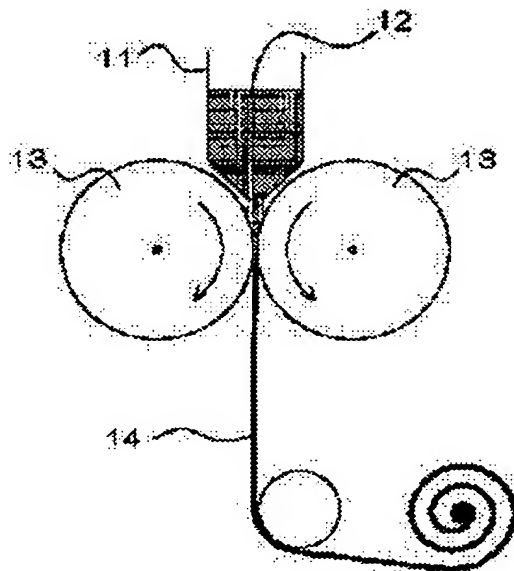
(72)Inventor : ONO TADASHI
BOUGAKI TOMOHIRO
NAKAGAWA TOSHIHIKO
KATSUKAWA HIROYUKI

(54) MANUFACTURE OF POLARIZABLE ELECTRODE FOR CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for a polarizable electrode which is homogeneous, thin and is used for a capacitor.

SOLUTION: Carbon fine powder, conductive auxiliary agents, and binder added with water or organic solvent are wet-blended, which is then kneaded under a shear force. A drying processing is conducted after either the wet-blending or kneading is completed, and a lump provided after completion of both kneading and drying is crushed to provide a material 12, which is used to manufacture a mold sheet 14.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-35756

(P2001-35756A)

(43)公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平11-202511

(22)出願日

平成11年7月16日(1999.7.16)

(71)出願人

000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者

大野 正

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者

坊垣 智博

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74)代理人

100088616

弁理士 渡邊 一平

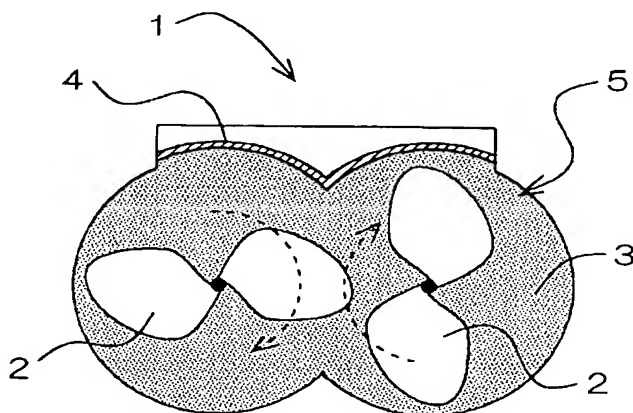
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キャパシタ用分極性電極の製造方法

(57)【要約】

【課題】 キャパシタに用いられる均質で厚みの薄い分極性電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 炭素微粉、導電性助剤、バインダに水若しくは有機溶媒を添加したものを湿式混合し、その後、剪断力を加えつつ混練する。この湿式混合若しくは混練のいずれか一方の終了後に乾燥処理を行い、混練と乾燥処理の両方が終了した後に得られる塊状体を粉碎したものをを用いて、シート成形体を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素微粉、導電性助剤、バインダに水若しくは有機溶媒を添加したものを湿式混合し、その後、剪断力を加えつつ混練し、

当該湿式混合若しくは当該混練のいずれか一方の終了後に乾燥処理を行い、

当該混練と当該乾燥処理の両方が終了した後に得られる塊状体を粉碎したものをを用いてシート成形体を得ることを特徴とするキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項2】 前記混練において、前記バインダを繊維化させることを特徴とする請求項1記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項3】 前記塊状体を最大粒径が2mm以下となるように粉碎して得られる粉碎粒を用いて、並行ロールにより前記シート成形体を得ることを特徴とする請求項1又は2記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【請求項4】 前記シート成形体の平均厚みが300μm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のキャパシタ用分極性電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、キャパシタに用いられる均質で厚みの薄い分極性電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 キャパシタは、ファラッド級の大容量を有し、充放電サイクル特性にも優れることから、電子機器のバックアップ電源や自動車をはじめとした各種輸送機のバッテリーとして用いられている他、エネルギーの有効利用の観点からは、夜間電力の貯蔵といった用途での使用も検討されている。

【0003】 これらの各用途において、キャパシタに要求される重要な特性は、エネルギー密度が高いこと及び／又は出力密度が大きいことである。そこで、このような特性を実現する為に、キャパシタに用いられる分極性電極の性能の向上や製造コストの低減が検討されており、例えば、特開平4-67610号公報には、活性炭粉末とカーボンブラック及びバインダ（以下、「活性炭粉末等」という。）を乾式で混練して得た材料を、ホッパーから並行ロール間に供給し、所定の厚みを有する分極性電極を製造する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、特開平4-67610号公報には、活性炭粉末等の原料を湿式で混合すると、カーボンが浮遊する問題が生じ、また、添加する溶媒が電気化学反応を引き起こすおそれがある為、コンデンサ寿命が短くなり、好ましくない旨の記載がある。また、同号に開示された原料粉末の混練方法によれば、同号の図4に示されているように、活性炭粒子の表面がバインダの微粉末で覆われた形態を有する材料が得

られる旨の記載がある。

【0005】 確かに、活性炭粉末等からなるシート成形体を得る為に、有機溶媒等を多く加えてスラリー状やペースト状とすることは、カーボンブラックを浮遊、分離させるといった問題を生ずるおそれがあり、好ましいものではないが、活性炭粉末等の混練を効率的に行う為に所定量の有機溶媒等を添加して用いることは、後の混練の効率を上げ、生産コストの低減に寄与するものと考えられる。

【0006】 また、混練して得られた活性炭粉末が、その表面がバインダで被覆された状態にある場合には、加熱した並行ロールによりバインダの塑性を高めて得られたシート成形体において、活性炭粉末がバインダで被覆された状態での結合が起こり易くなるものと想像される。この場合、シート強度の向上は図られると考えられるが、活性炭どうしの接触面積が小さくなり、また、カーボンブラックが活性炭粒子の間に介して導電性を向上させる効果も小さくなって、分極性電極の抵抗が大きくなり、充放電効率が低下するおそれが生ずると推測される。

【0007】 なお、特開平4-67610号公報には、製造されるシートの厚みについて何ら記載がされておらず、開示された方法を用いてどの程度の薄さのシートまで良好に作製できるか、定かではない。

【0008】 本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、炭素微粉等を混練する過程において、炭素微粉どうしの接触を確保しつつバインダを繊維化させて炭素微粉どうしを結合させ、かつその繊維化を効率的に行うことによって、十分な強度を有する特に厚みの薄い分極性電極シートを、効率よく低コストにて製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、炭素微粉、導電性助剤、バインダに水若しくは有機溶媒を添加したものを湿式混合し、その後、剪断力を加えつつ混練し、当該湿式混合若しくは当該混練のいずれか一方の終了後に乾燥処理を行い、当該混練と当該乾燥処理の両方が終了した後に得られる塊状体を粉碎したものをを用いてシート成形体を得ることを特徴とするキャパシタ用分極性電極の製造方法、が提供される。

【0010】 この本発明のキャパシタ用分極性電極の製造方法においては、混練過程においてバインダを繊維化させた形態とすることが好ましい。また、混練と乾燥を経て得られる塊状体を最大粒径が2mm以下となるように粉碎し、並行ロールによる成形に供することが好ましく、本発明の分極性電極の製造方法は、平均厚みが300μm以下のシート成形体を得る目的に好適に用いられる。なお、混練時の処理温度は20℃～250℃とすることが好ましく、及び／又は、並行ロールの温度は4

0℃～250℃の温度範囲に保持されていることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。本発明のキャパシタ用分極性電極（以下、「分極性電極」という。）は、炭素微粉、導電性助剤、バインダ（以下、「炭素微粉等」という。）を主成分とする。炭素微粉としては、主に活性炭を用いるが、それ以外にも、繊維状炭素、カーボンナノチューブ等も用いることができる。導電性助剤には、代表的にはカーボンブラックが用いられる。活性炭は電気二重層の発現に寄与する主材であり、その形態としては粉末状のものが好適に用いられ、その平均粒径は、5～50 μmであることが好ましい。粉末の形態に制限はなく、球状、針状、板状等種々の形態のものをを用いることができる。

【0012】 カーボンブラックは、炭化水素の熱分解又は酸化分解によって工業的に生産される不定形炭素であり、分極性電極の導電性を向上させ、内部抵抗の低減に寄与する。また、バインダには、電解液に溶解せず、かつ電気化学反応に対する耐久性に優れるものが用いられ、具体的には、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）をはじめとするフッ素樹脂が好適に用いられる。その形態は多くの場合に略球状である。

【0013】 なお、PTFEには、粉体状のものとディスパージョンのものがあるが、粉体状のものはPTFEの一次粒子を凝集させて二次粒子を形成しており、ディスパージョンのものはPTFEの一次粒子を水に分散させたものである。本発明においては、活性炭等の混合に当たって水若しくは有機溶媒を活性炭等に添加することから、PTFEディスパージョンを用いると、PTFEの分散性が向上し、好ましい。

【0014】 本発明においては、上述した炭素微粉等に水（蒸留水、精製水等）若しくは有機溶媒（以下、「水等」という。）を添加して湿式混合する。有機溶媒としては各種のアルコール類或いはエチレングリコール等を用いることができ、湿式混合の手段は特に限定されるものではない。添加される水等の量は、その比重を考慮した上で、活性炭とカーボンブラックの重量和の50重量部～200重量部とすることが好ましい。バインダとしてPTFEディスパージョンを用いた場合には、ディスパージョン中の水分量は添加する水等の量に含まれる。

【0015】 なお、本発明における水等を添加した湿式混合においては、活性炭等がスラリー状やペースト状となるまでの多量の水等が添加されることはなく、得られる混和物は粒状若しくは塊状である。従って、カーボンブラックの遊離等は起こらず、また、水等によって活性炭の電気化学反応が引き起こされるほとんどなく、コ

ンデンサ特性に悪影響を与えるには至らない。

【0016】 得られた混和物は、次に、加熱及び加圧下において剪断力を加えつつ混練される。混練にはニーダー等の混練機が好適に用いられるが、図1に示すように、2本の回転刃2と混練される混和物3とが一定圧力に維持されるように蓋4により閉塞された空間5で混練処理を行う構造を有する混練機1を用いて行うことが好ましい。

【0017】 この空間5内の圧力は、好ましくは1 kgf/cm²以上とすることが好ましいが、回転刃2の動力負荷や混練機1の耐圧、処理時間等を考慮して適宜、適切な値に設定される。また、混和物3の加熱は混練装置に取り付けられたヒータを用いて行い、また混練による発熱を利用することができる。加熱・保持温度は、20℃～250℃の範囲内にあることが好ましく、特に100℃前後に保持することが、安全性や生産性等を考慮した場合に好ましい。なお、必要に応じて、混練機には過度の加熱を防止する為に冷却装置が取り付けられても構わない。

【0018】 この混練処理において、混和物に含まれるバインダは剪断力を受けて繊維状の形態に変化しつつ、活性炭の粒子どうしを結着させる。図2は得られた混練物のSEM写真であり、バインダの繊維化が明瞭に観察される。このバインダが繊維化するとともに均質な混練物が得られる過程は、炭素微粉等の混合を乾式で行った場合や、炭素微粉等を直接に混練機に掛ける等した場合には、効率が悪く混練の終了までに長時間を要し、また加熱条件や加圧条件を厳しくしなければならない為に混練装置の劣化が進行し易いといった種々の問題があった。

【0019】 しかし、本発明のように炭素微粉等の混合の過程で適量の水等を添加することにより、混練におけるバインダの繊維化の発端となる核が形成され易くなり、その結果、加熱条件や加圧条件を穏やかなものとしつつ、しかも混練時間を短縮して、繊維化されたされたバインダによって炭素微粉、導電性助剤が結着された均質な混練物を得ることが可能となったものと考えられる。

【0020】 ところで、本発明の分極性電極の製造方法においては、前述した湿式混合若しくは混練のいずれか一方の終了後に乾燥処理を行う。つまり、炭素微粉等の混合後混練前に乾燥処理を行ってもよく、また、混合、混練の両処理を行った後に乾燥処理を行ってもよい。なお、混合後混練前に乾燥処理を行った場合であっても、乾式により炭素微粉等を直接に混練した場合と比較して、バインダを繊維化させつつ、混練処理の時間短縮等が図られる。また、混練後に乾燥を行った場合と比較しても得られる混練物に差は観察されず、次工程での並行ロールによる成形特性にも悪影響は観察されない。

【0021】 つまり、本発明において、炭素微粉等の

混合過程で添加される水等は、混練を容易とする役割を主とするものではなく、混合過程において、混練過程におけるバインダの繊維化の核となる部分を形成することに大きく寄与しているものと考えられる。

【0022】 さて、上述したように、乾燥処理を、混合後或いは混練後のいずれかの後に行う場合であっても、混練と乾燥処理の両方が終了した後に得られる塊状体は、粉碎処理されて並行ロールを用いた成形に供される。塊状体の粉碎は、最大粒径が2mm以下となるように粉碎することが、300μm以下といった薄いシートを成形する上で好ましい。

【0023】 ここでの粉碎は、回転刃を利用した種々の破碎ミルを用いて行うことができ、粉碎時に2mm以下となった粉碎粒を篩い分け等の方法により逐次分離して得てもよく、また、粉碎処理に供した塊状体が全体的に2mm以下となるまで粉碎しても構わない。

【0024】 並行ロールを用いたシート成形の概容は図3に示した通りである。ホッパー11から、前述した塊状体の粉碎後の粉碎粒12を所定量ほど、所定ギャップに調整された並行ロール13間に供給し、ロールギャップとほぼ同等の厚みを有するシート14を製造する。

【0025】 並行ロール13の回転数は、製造するシート14の厚み並びに並行ロール13の保持温度、ロール径に依存して異なるが、ギャップ部分におけるロール外表面での線速が、1cm/秒～15cm/秒の範囲とすることが好ましい。また、並行ロール13は粉碎粒12におけるバインダの粘性を高めて、粉碎粒12の結着を促進させることを目的として、40℃～250℃の温度範囲、好ましくは100℃前後の温度に保持して用いることが好ましい。

【0026】 ところで、前述したように、ホッパー11から並行ロール13へ供給される粉碎粒12の粒径を2mm以下としておくことにより、ロールギャップへの粉碎粒12の供給がスムーズに行えるようになる。また、粉碎粒12の変形も容易となり、厚みが300μm以下といった薄いシートを均一な厚みでしかも均質に成形することができるようになり、好ましい。粉碎粒12の粒度調整を行わなかった場合には、ロールギャップ間で詰まりを生じて均一なシートが得られ難くなる等の問題を生じ、生産工程上、好ましいものではない。

【0027】 但し、上述したように、粉碎粒12の粒径を2mm以下とする粒度調整は、300μmよりも厚いシートを成形する際に厳守しなければならない工程ではない。つまり、薄いシートを成形する為には粒径の小さい粒子を用いることが好ましく、逆に厚いシートを成形する場合には粒径の大きい粒子のものをを用いることができる。また、後述する実施例においては、連続的にシートを成形する目的で並行ロールを用いたが、一軸プレスを用いて粉碎粒12から分極性電極を成形することもできる。

【0028】 得られたシート14はそのまま或いは所定形状に加工して、分極性電極シートとして用いることができる。なお、シート14に圧延処理を施して、更に所定厚みまで薄く加工することも好ましい。一方、300μm以上の厚みを有する分極性電極が必要な場合には、並行ロールで成形した薄い分極性電極シートを複数枚重ねて圧延処理を施し、一体のシートを作製することもできる。

【0029】

【実施例】 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。活性炭100重量部に対して、カーボンブラック15重量部及びフッ素樹脂(PTFE)10重量部、及び活性炭とカーボンブラックの総重量に対して70重量部のエタノールを加え、ミキサーを用いて混合して混和物を得た。この混和物を乾燥した後に、ニーダーを用いて剪断力を加えながら混練を行った。混練時の条件は、圧力を1kgf/cm²、温度を100℃とし、15分間行った。

【0030】 得られた混練物は、SEM観察の結果、先に図2に示したようなバインダが繊維化されて活性炭粒子を結合した微構造を有していた。この混練物をミキサーにより粒径が2mm以下となるように粉碎し、粉碎粒をギャップが200μmに調整された並行ロールのギャップに供給した。このときの並行ロールとしては、ロール径が300mmφのものを用いて100℃に保持し、成形時の回転数は2.0rpmとした。

【0031】 得られたシートは、平均厚みが約200μmで、皺等の欠陥が殆どなく、厚みの均一性が良好であり、シートを引張して破壊させた場合にも、その破断面が均質であった。

【0032】

【発明の効果】 上述の通り、本発明のキャパシタ用分極性電極の製造方法によれば、厚みの薄い均質なシート状の分極性電極を、生産効率よく製造することが可能となり、生産コスト、製品コストの低減に顕著な効果を奏する。また、本発明により得られた分極性電極は、炭素微粉どうし及び導電性助剤との接触が良好に形成されている為に、低抵抗である特徴を有し、高出力化が図られる効果も奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 混練装置の概容を示す説明図である。

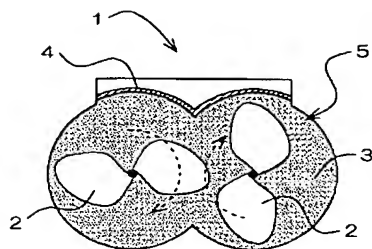
【図2】 混練物の粒子構造(微構造)の一形態を示す写真である。

【図3】 シート成形の概容を示す説明図である。

【符号の説明】

1…混練機、2…回転刃、3…混和物、4…蓋、5…空間、11…ホッパー、12…粉碎粒、13…並行ロール、14…シート。

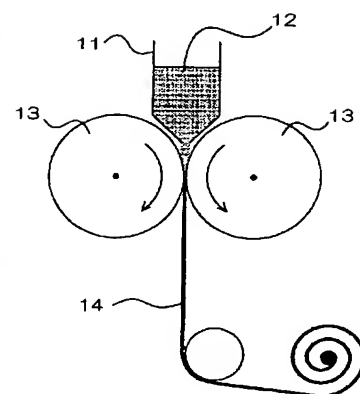
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 中川 敏彦
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

(72)発明者 勝川 裕幸
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内